

JP5295558

Patent number: JP5295558
Publication date: 1993-11-09
Inventor: OTSUKA KUNIAKI; TORIKAI EIICHI; KAWAGISHI SHIGEMITSU; OKUNO KAZUYOSHI
Applicant: OKUNO CHEM IND CO
Classification:
- international: **C23C18/44; C23C18/31; (IPC1-7): C23C18/44**
- european:
Application number: JP19920098276 19920417
Priority number(s): JP19920098276 19920417

Report a data error here

Abstract of JP5295558

PURPOSE:To obtain a gold plating film having a desired thickness at neutral pH region without deteriorating plating stability by incorporating a thallium compd. into a specified electroless gold plating soln. **CONSTITUTION:**This high-speed substitutional electroless gold plating soln. is obtained by incorporating a thallium compd. into a substitutional electroless gold plating soln. The plating soln. contains a gold salt (e.g. gold potassium dicyanide and gold cyanide), a complexing agent (e.g. phosphoric acid, boric acid, citric acid and malic acid) and a pH regulator. A metal (e.g. nickel, copper and silver) baser than gold and having a potential difference from gold is used as the material for the gold plating soln.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295558

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 18/44

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-98276

(22)出願日 平成4年(1992)4月17日

(71)出願人 591021028

奥野製薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

(72)発明者 大塚 邦顕

大阪府大阪市城東区中央2丁目5-24-909

(72)発明者 鳥養 栄一

大阪府八尾市東久宝寺3-9-20

(72)発明者 川岸 重光

大阪府吹田市豊津町15-17-505

(72)発明者 奥野 和義

兵庫県芦屋市東芦屋町17-23-202

(74)代理人 弁理士 掛樋 悠路 (外4名)

(54)【発明の名称】 高速置換型無電解金めっき液

(57)【要約】

【目的】中性pH領域で安定して所望の膜厚のめっき皮膜を得ることができる高速置換型無電解金めっき液を提供することを主目的とする。

【構成】金塩、錯形成剤及びpH調整剤を含む置換型無電解金めっき液において、タリウム化合物が含有されていることを特徴とする高速置換型無電解金めっき液。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】金塩、鉛形成剤及びpH調整剤を含む置換型無電解金めっき液において、タリウム化合物が含有されていることを特徴とする高速置換型無電解金めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高速置換型無電解金めっき液に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】置換型金めっき方法は、エレクトロニクス分野で使用されている無電解金めっき方法の中の一つであり、銅、ニッケル、パラジウム、銀、鉄、真鍮等の素地金属との電位差を利用して析出を行なうものである。この方法によると、素地金属が完全に金で覆われた段階で反応が停止するため、0.3 μ m程度以下の膜厚のめっきしか得られない。そこで、0.5～数 μ m程度の膜厚のめっきを必要とする場合には、自己触媒型無電解金めっき方法が行なわれる。この自己触媒型無電解めっき方法では、めっき液中の金イオンを還元剤により金属金に還元できるので、厚付けの金めっきを高速で行なうことが可能である。

【0003】しかしながら、自己触媒型無電解金めっき液では、強アルカリ性条件で使用されるものが多く、この場合には素地金属或いは非めっき部分が腐食されてしまうおそれがある。自己触媒型無電解金めっき液の中でも中性領域で使用できるものもあるが、これらのめっき液は安定性に欠けるため、数時間しか使用することができず、それ故所望の膜厚のめっき皮膜を得ることは実際上困難である。他方、上記金めっき以外にも、無電解パラジウムめっき上にストライク金めっきを施す方法があるが、この方法では形成されるめっき皮膜の厚さが不安定で一定しないことが多く、0.1 μ mの膜厚を得るとも困難な場合がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、中性のpH領域で安定して所望の膜厚のめっき皮膜を得ることができる高速置換型無電解金めっき液を提供することを主な目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点に鑑み鋭意研究した結果、一定の成分からなる置換型金めっき液にタリウム化合物を含む置換型無電解金めっき液を用いる場合には、予想外にも中性領域で優れた皮膜形成能を発揮できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、金塩、鉛形成剤及びpH調整剤を含む置換型無電解金めっき液において、タリウム化合物が含有されていることを特徴とする高速置換型無電解金めっき液。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明のめっき液の成分であるタリウム化合物としては、水に可溶性のものであればその種類は限定されず、例えば硫酸タリウム、硝酸タリウム、酸化タリウム、塩化タリウム、マロン酸タリウム等の各種化合物を用いることができる。その使用量は通常0.001～10g/l程度、好ましくは0.01～5g/l程度とするのが良い。

【0009】金塩としては、公知のめっき液で金供給源として用いられているものをそのまま使用することができる。具体的には、例えばジシアノ金(I)カリウム、ジシアノ金(I)ナトリウム、ジシアノ金(I)アンモニウム等のジシアノ金(I)鉛塩、テトラシアノ金(II)カリウム、テトラシアノ金(III)ナトリウム、テトラシアノ金(III)アンモニウム等のテトラシアノ金(III)鉛塩、シアン化金、テトラクロロ金(III)酸、テトラクロロ金(III)酸、テトラクロロ金(III)ナトリウム等のテトラクロロ金(III)化合物、亜硫酸金ナトリウム等の亜硫酸金塩、酸化金、水酸化金及びこれらのアルカリ金属塩等が挙げられる。めっき液中での金イオン濃度は、めっき液の溶解度、めっき作業効率、所望の析出速度等によって異なり一様ではないが、通常0.3～20g/l程度、好ましくは1～5g/l程度とする。

【0010】鉛形成剤としても、公知のめっき液で汎用されているものが使用できる。具体的には、リン酸、ホウ酸、ポリリン酸、或いはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、フタル酸等のカルボン酸並びにその誘導体及びその塩類、エチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン化合物、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、NTA(ニトリロ三酢酸)等のアミノカルボン酸及びその誘導体、ATMP(アミノトリメチレンホスホン酸)等のアミノスルホン酸及びその誘導体等が例示できる。これらは単独で使用しても良く、或いは二種以上を併用しても良い。配合量は通常5～200g/l程度、好ましくは10～100g/l程度である。尚、鉛形成剤は、めっきされる下地の素材によって適宜選択すれば良い。

【0011】pH調整剤としては、公知のめっき液で使用されている水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水酸化アルカリ或いは水酸化アンモニウム等の化合物、硫酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸、クエン酸、酒石酸、乳酸等の有機酸等を使用することができる。これらのpH調整剤は、pHの緩衝剤として溶解度限度内で過剰に添加することもできる。また、アンモニア水を用いる場合には、pHの調整と同時に鉛形成剤としても作用し、めっきを促進する効果も得られる。

【0012】本発明のめっき液には、必要に応じて、金イオンの安定性を保つための物質を添加しても良い。このような物質としてはシアン化カリウム、シアン化ナトリウム、シアン化アンモニウム等のシアン化合物、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等

の亜硫酸イオンを供給できる物質等を例示できる。めっき液中での濃度は、金錯体を形成するのに必要な濃度或いは安定化するために過剰に加えることもできる。

【0013】以上の成分からなる本発明の金めっき液を中性pH領域下で用い、常法に従ってめっき処理すれば金めっき皮膜が得られる。この場合、めっき温度は用いる被めっき素材、金塩等にもよるが通常55～95℃程度の範囲内で用いるのが好ましい。

【0014】本発明の金めっき液が適用できる素材としては、金と電位差が生じるような金属乃至合金であれば10 良く、例えばニッケル、ニッケル合金、パラジウム、パラジウム合金、銅、銀、鉄等の金よりも卑なる金属等に好適である。

【0015】

【発明の効果】本発明のタリウム化合物を含有する高速置換型無電解金めっき液によれば、めっき液の安定性を*

表

組 成 濃 度 (g/l)

シアン化金カリウム	5
クエン酸アンモニウム	20
EDTA・2Na	10
硫酸タリウム	2 (金属T1として)

次いで、銅パターン化されたプリント配線基板5cm×10cm (めっき有効面積30cm²) を4枚用意し、これらを脱脂し、200g/l 過硫酸アンモニウム液にてソフトエッチングを行ない、次いで10%硫酸水溶液でスマット除去した。続いて、100ml/l 塩酸で活性化を行ない、触媒を付与した後、無電解ニッケル-リン合金めっき液 (「IPCニコロンU」奥野製薬工業 (株) 製) により無電解ニッケルめっきを行なった。これにより膜厚5μmのニッケルめっき皮膜を得た。

【0020】次いで、プリント配線基板を上記金めっき液に85℃で浸漬し、ニッケルめっき皮膜の上に金めっき皮膜を形成させた。その浸漬時間とめっき膜厚との関係を表2に示す。

【0021】

表 2

浸漬時間	めっき皮膜 (μm)
20分	0.2
1時間	0.5
6時間	1.2
24時間	3.1

得られた金めっきの純度は99.9%以上で目的の部分※

表 3

組 成 濃 度 (g/l)

亜硫酸金カリウム	5
亜硫酸ナトリウム	20
クエン酸アンモニウム	10
エチレンジアミン	20
硫酸タリウム	0.4 (金属T1として)

* 損なうことなく中性pH領域で所望の厚さの金めっき皮膜を得ることができる。従って、アルカリ又は酸に弱いレジスト塗布プリント配線基板、窒化アルミニウム等にも容易に金めっきを施すことが可能となる。

【0016】また同時に、めっき速度も大幅に改善できるので、その作業性の向上も図ることができる。

【0017】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明瞭にする。尚、実施例及び比較例におけるめっき皮膜厚さは、ケイ光X線微小部膜厚計 (「SFT-8000」セイコー電子工業 (株) 製) により測定した。

【0018】実施例1

表1に示す組成の液をアンモニア水でpH6として高速置換型無電解金めっき液を調製した。

【0019】

1

※ 以外のめっきのはみだし、腐食等は認められなかった。

【0022】実施例2

プリント配線基板に、実施例1と同様にして無電解ニッケルめっきを施した後、無電解パラジウムめっき (「ムデンノーブルPD」奥野製薬工業 (株) 製を使用) を膜厚1μmで形成させた。次いで、これを実施例1の金めっき液に1時間浸漬した。その結果、0.15μmの金めっき皮膜が得られた。

【0023】この金めっきの純度は99.9%以上であり、また半田付け性及びボンディング性能も良好であった。

【0024】実施例3

表3に示す組成の液をクエン酸でpH6.5とした高速置換型無電解金めっき液を調製した。

【0025】

次いで、銅パターン化されたプリント配線基板5cm×10cm(めっき有効面積30cm²)を4枚用意し、これらを脱脂し、200g/l過硫酸アンモニウム液にてソフトエッチングを行ない、次いで10%硫酸水溶液でスマット除去した。続いて、100ml/l塩酸で活性化を行ない、触媒を付与した後、無電解ニッケル-リン合金めっき液(「IPCニコロンU」奥野製薬工業(株)製)により無電解ニッケルめっきを行なった。これにより膜厚5μmのニッケルめっき皮膜を得た。

【0026】次いで、上記金めっき液に85℃で浸漬し、上記ニッケルめっき皮膜の上に金めっき皮膜を形成させた。その浸漬時間とめっき膜厚との関係を表4に示す。

【0027】

表 4	
浸漬時間	めっき皮膜(μm)
20分	0.25
1時間	0.60

得られた金めっきの純度は99.9%以上で目的の部分以外のめっきのはみだし、腐食等は認められなかった。

【0028】実施例4

硫酸タリウムの代わりに硝酸タリウムを金属タリウムとして2g/l使用する以外は、実施例1と同様にして無電解金めっきを行なった。その浸漬時間とめっき膜厚との関係を表5に示す。

【0029】

表 5	
浸漬時間	めっき皮膜(μm)
20分	0.2
1時間	0.5
6時間	1.2

得られた金めっきの純度は99.9%以上で目的の部分以外のめっきのはみだし、腐食等は認められなかった。*

表 7		
基板	浸漬時間	めっき皮膜(μm)
実施例1基板	1時間	0.3
実施例1基板	24時間	0.5
実施例2基板	1時間	0.05

比較例2

実施例3の無電解金めっき液で硫酸タリウムを含まないものをクエン酸でpH6.5とした金めっき液を調製した。

【0035】上記めっき液を90℃に加熱し、実施例3と同様にしてニッケルめっきされたプリント配線基板を浸漬し、無電解金めっきを行なった。その結果を表8に

*【0030】実施例5

硫酸タリウムの代わりにマロン酸タリウムを金属タリウムとして2g/l使用する以外は、実施例1と同様にして無電解金めっきを行なった。その浸漬時間とめっき膜厚との関係を表6に示す。

【0031】

表 6	
浸漬時間	めっき皮膜(μm)
20分	0.2
1時間	0.5
6時間	1.2

得られた金めっきの純度は99.9%以上で目的の部分以外のめっきのはみだし、腐食等は認められなかった。

【0032】比較例1

実施例1の無電解金めっき液で硫酸タリウムを含まないものをアンモニア水でpH6とした金めっき液を調製した。

【0033】上記めっき液を90℃に加熱し、実施例1のニッケルめっきされたプリント配線基板及び実施例2のバジウムめっきされたプリント配線基板を浸漬し、無電解金めっきを行なった。その結果を表7に示す。

【0034】

示す。

【0036】

表 8	
浸漬時間	めっき皮膜(μm)
20分	0.05
1時間	0.08